

JJF(浙)

浙江省地方计量技术规范

JJF(浙) 1202-2024

## 全性能降水自动监测系统校准规范

Calibration Specification For Full Performance Precipitation

Automatic Monitoring Systems

2024-01-23 发布

2024-04-23 实施

浙江省市场监督管理局 发布

# 全性能降水自动监测 系统校准规范

Calibration Specification For  
Full Performance Precipitation  
Automatic Monitoring Systems

JJF(浙)1202-2024

归口单位：浙江省市场监督管理局

主要起草单位：宁波市计量测试研究院

参加起草单位：浙江省计量科学研究院

中国计量大学

浙江中乾计量校准有限公司

浙江恒达仪器仪表股份有限公司

本规范委托宁波市计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

施江焕（宁波市计量测试研究院）

俞伟栋（宁波市计量测试研究院）

黄腓力（宁波市计量测试研究院）

参加起草人：

王维峰（宁波市计量测试研究院）

郑坚璐（浙江省计量科学研究院）

代雪娇（浙江中乾计量校准有限公司）

程银宝（中国计量大学）

潘志东（浙江恒达仪器仪表股份有限公司）

# 目 录

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 引 言.....                              | II |
| 1 范围.....                             | 1  |
| 2 引用文件.....                           | 1  |
| 3 概述.....                             | 1  |
| 4 计量特性.....                           | 1  |
| 5 校准条件.....                           | 2  |
| 5.1 环境条件.....                         | 2  |
| 5.2 标准物质及其他设备.....                    | 2  |
| 6 校准项目和校准方法.....                      | 2  |
| 6.1 校准前的检查.....                       | 2  |
| 6.2 温度模块.....                         | 3  |
| 6.3 pH 模块.....                        | 3  |
| 6.4 电导率模块.....                        | 4  |
| 6.5 离子色谱模块.....                       | 5  |
| 7 校准结果表达.....                         | 6  |
| 8 复校时间间隔.....                         | 6  |
| 附录 A 校准记录格式.....                      | 7  |
| 附录 B 校准证书（内页）格式.....                  | 9  |
| 附录 C.1 监测系统 pH 示值误差的测量不确定度评定示例.....   | 10 |
| 附录 C.2 监测系统电导率引用误差的测量不确定度评定示例.....    | 12 |
| 附录 C.3 监测系统离子组分最小检测浓度的测量不确定度评定示例..... | 15 |

# 引言

本规范依据 JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001-2011 《通用计量名词术语与定义》、JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》编制。

本规范参考了 JJF 1547-2015 《在线 pH 计校准规范》、JJG 376-2007 《电导率仪检定规程》、JJG823 -2014 《离子色谱仪检定规程》、HJ/T165-2004 《酸沉降监测技术规范》等规范。

本规范为首次发布。

# 全性能降水自动监测系统校准规范

## 1 范围

本规范适用于测定 pH、电导率以及离子组分的全性能降水自动监测系统（以下简称监测系统）的校准。

## 2 引用文件

JJF 1547-2015 《在线 pH 计校准规范》

JJG 376-2007 《电导率仪检定规程》

JJG823 -2014 《离子色谱仪检定规程》

HJ/T165-2004 《酸沉降监测技术规范》

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

## 3 概述

监测系统是由电化学测量原理的 pH 模块、电导模块以及电导检测器测量原理的离子色谱模块组成，可自动连续监测地下水、地表水、生活污水和工业废水等水体中的 pH、电导率和离子组分浓度，包括自动进样器、样品池、检测器、数据处理系统等部件，如图 1 所示。

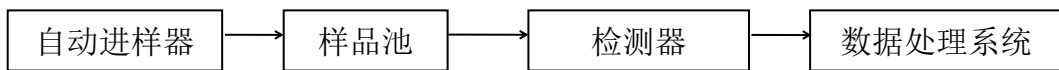


图 1 监测系统结构示意图

## 4 计量特性

监测系统主要技术指标见表 1

表 1 计量性能要求

|       |               |       |
|-------|---------------|-------|
| 温度模块  | 温度示值误差 (°C)   | ±0.5  |
| pH 模块 | pH 示值误差       | ±0.1  |
|       | pH 重复性        | ≤0.05 |
|       | pH 稳定性        | ±0.1  |
| 电导率模块 | 电导率引用误差 (%FS) | ±2.0  |
|       | 电导率重复性 (%FS)  | ≤1.0  |
|       | 电导率稳定性 (%FS)  | ±2.0  |
| 离子色谱  | 基线噪声 (μS)     | ≤0.02 |

|    |                                     |             |
|----|-------------------------------------|-------------|
| 模块 | 基线漂移 ( $\mu\text{S}/30\text{min}$ ) | $\leq 0.1$  |
|    | 最小检测浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )  | $\leq 0.02$ |
|    | 定性重复性 (%)                           | $\leq 1.5$  |
|    | 定量重复性 (%)                           | $\leq 3$    |
|    | 稳定性 (%)                             | $\pm 10$    |

\*以上所有指标不用于合格性判别, 仅提供参考。

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

温度: (5~40) °C;

相对湿度:  $\leq 85\%$ 。

### 5.2 标准物质及其他设备

#### 5.2.1 pH 溶液标准物质

采用国家有证 pH 溶液标准物质, 不确定度不大于 0.01 ( $k=2$ )。

#### 5.2.2 电导率溶液标准物质

采用国家有证电导率溶液标准物质, 相对不确定度不大于 0.25% ( $k=2$ )。

#### 5.2.3 离子溶液标准物质

采用国家有证氯离子和钠离子溶液标准物质, 相对不确定度不大于 2% ( $k=2$ )。

#### 5.2.4 温度计

温度范围 (5~60) °C, 温度测量最大允许误差不超过  $\pm 0.1$  °C。

#### 5.2.5 恒温槽

温度范围 (5~60) °C, 温度均匀性不大于  $\pm 0.2$  °C, 温度波动度不大于 0.2 °C。

#### 5.2.6 实验用水

去离子水或二次蒸馏水。

#### 5.2.7 容量瓶和移液管: A 级。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 校准前的检查

检查监测系统有无下列标志: 名称、型号、出厂编号、制造厂名等, 以及有无影响其计量特性的缺陷。

## 6.2 温度模块

### 6.2.1 温度示值误差

将温度计和监测系统的温度探头放置恒温水槽中（温度计和温度探头尽量靠近），在正常使用温度范围内均匀选择 3 个温度点（如 10 °C、25 °C、40 °C）。待温度计示值稳定后进行读数，重复测量 2 次，计算平均值，按公式（1）计算温度示值误差  $\delta_{ts}$ 。

$$\delta_{ts} = \overline{\delta}_t - \overline{\delta}_{ts} \quad (1)$$

式中： $\overline{\delta}_t$ —温度探头测量平均值，°C；

$\overline{\delta}_{ts}$ —温度计测量平均值，°C。

## 6.3 pH 模块

### 6.3.1 pH 示值误差

选用两种 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4 和 7），重复测量 3 次，计算平均值  $\overline{\text{pH}}$ ，按公式（2）计算 pH 示值误差  $\Delta\text{pH}$ 。

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_s \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{pH}}$ —3 次 pH 测量平均值；

$\text{pH}_s$ —pH 溶液标准值。

### 6.3.2 pH 重复性

选用 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4），重复测量 7 次，计算平均值  $\overline{\text{pH}}_i$ ，按公式（3）计算 pH 重复性  $s_{\text{pH}}$ 。

$$s_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}}_i)^2}{6}} \quad (3)$$

式中： $\text{pH}_i$ —第  $j$  次 pH 测量值；

$\overline{\text{pH}}_i$ —7 次 pH 测量平均值。

### 6.3.3 pH 稳定性

4h 后，选用 pH 溶液标准物质（25°C 时，pH 约为 4），重复测量 3 次，计



算平均值 $\overline{\text{pH}}_{\text{w}}$ ，按公式（4）计算 pH 稳定性 $\Delta\text{pH}_{\text{w}}$ 。

$$\Delta\text{pH}_{\text{w}} = \overline{\text{pH}}_{\text{w}} - \overline{\text{pH}} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{pH}}_{\text{w}}$ —3 次 pH 测量平均值；

$\overline{\text{pH}}$ —4h 前 6.3.1 中 pH 测量平均值。

## 6.4 电导率模块

### 6.4.1 电导率引用误差

选用两种电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为 147 $\mu\text{s}/\text{cm}$  和 1410 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量 3 次，计算平均值，按公式（5）计算电导率引用误差 $\Delta k$ 。

$$\Delta k = \frac{\bar{k} - k_{\text{S}}}{k_{\text{F}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $\bar{k}$ —3 次电导率测量平均值；

$k_{\text{S}}$ —电导率溶液标准值；

$k_{\text{F}}$ —电导率量程的上限值。

### 6.4.2 电导率重复性

选用电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为 147 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量 7 次，计算平均值 $\bar{k}_i$ ，按公式（6）计算电导率重复性 $s_{\text{电导}}$ 。

$$s_{\text{电导}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k}_i)^2}{6}} \times \frac{1}{k_{\text{F}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $k_i$ —第 $j$ 次电导率测量值；

$\bar{k}_i$ —7 次电导率测量平均值。

### 6.4.3 电导率稳定性

4h 后，电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为 147 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ），重复测量 3 次，计算平均值 $\bar{k}_{\text{w}}$ ，按公式（7）计算电导率稳定性 $\Delta k_{\text{w}}$ 。

$$\Delta k_{\text{w}} = \frac{\bar{k}_{\text{w}} - \bar{k}}{k_{\text{F}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中： $\bar{k}_{\text{w}}$ —3 次电导率测量平均值；

$\bar{k}_m$ —4h 前 6.4.1 中电导率测量平均值。

## 6.5 离子色谱模块

### 6.5.1 基线噪声和基线漂移

基线噪声为 30min 内基线中噪声最大峰-峰高对应的信号值。

基线漂移用 30min 内基线偏离起始点最大信号值表示。

### 6.5.2 最小检测浓度

选用相应的检测离子浓度 ( $\text{Cl}^-$ — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $\text{Na}^+$ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 进行测定, 记录色谱图, 由色谱峰高和基线噪声, 按公式 (8) 计算最小检测浓度  $C_{\min}$ 。

$$C_{\min} = \frac{2H_N C}{H} \quad (8)$$

式中:  $H_N$ —基线噪声峰峰值,  $\mu\text{S}$ ;

$C$ —标准溶液浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$H$ —标准溶液的色谱峰高,  $\mu\text{S}$ ;

### 6.5.3 定性、定量重复性

选取相应的检测离子浓度 ( $\text{Cl}^-$ — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $\text{Na}^+$ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 进行测量, 连续进样 7 次, 记录色谱峰的保留时间和峰面积, 按公式 (9) 计算相对标准偏差  $\text{RSD}_7$ 。

$$\text{RSD}_{7\text{定性(定量)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_i)^2}{6}} \times \frac{1}{\bar{X}} \times 100\% \quad (9)$$

式中:  $X_i$ —第  $i$  次离子浓度保留时间和峰面积的测量值;

$\bar{X}_i$ —7 次离子浓度保留时间和峰面积的测量平均值。

### 6.5.4 稳定性

选用相应的检测离子浓度 ( $\text{Cl}^-$ — $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $\text{Na}^+$ — $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 进行初始测定, 4h 后重复测量 3 次, 计算平均值, 按公式 (10) 计算监测系统稳定性  $S$ 。

$$S = \frac{\bar{C}_i - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中:  $\bar{C}_i$ —3 次测量平均值,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

$C_0$ —初始值,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”或“校准报告”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

## 8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由监测系统的使用情况、使用者、监测系统本身质量等诸因素所决定，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过1年。如果更换重要部件、维修或对监测系统性能有怀疑时，应随时校准。

## 附录 A 校准记录格式

送校单位\_\_\_\_\_校准地点：\_\_\_\_\_

器具名称\_\_\_\_\_型号规格\_\_\_\_\_器具编号\_\_\_\_\_

制造单位\_\_\_\_\_本次校准结果的不确定度\_\_\_\_\_

校准日期\_\_\_\_\_证书编号\_\_\_\_\_

温度\_\_\_\_\_℃ 相对湿度\_\_\_\_\_%校准员\_\_\_\_\_核验员\_\_\_\_\_

校准依据\_\_\_\_\_

校准所用的主要计量标准器

| 名称/型号 | 测量范围 | 最大允许误差/不确定度 | 证书编号 | 有效期 |
|-------|------|-------------|------|-----|
|       |      |             |      |     |
|       |      |             |      |     |

## A.1 校准前的检查

## A.2 温度模块：(°C)

| 温度示值误差     |       |   |     |         |   |     |      |
|------------|-------|---|-----|---------|---|-----|------|
| 恒温水槽<br>示值 | 温度计示值 |   |     | 温度探头测量值 |   |     | 示值误差 |
|            | 1     | 2 | 平均值 | 1       | 2 | 平均值 |      |
|            |       |   |     |         |   |     |      |
|            |       |   |     |         |   |     |      |
|            |       |   |     |         |   |     |      |

## A.3 pH 模块：

| pH 示值误差 |     |   |   |     | 温度： °C |  |
|---------|-----|---|---|-----|--------|--|
| 标准值     | 测量值 |   |   |     | 示值误差   |  |
|         | 1   | 2 | 3 | 平均值 |        |  |
|         |     |   |   |     |        |  |
|         |     |   |   |     |        |  |

| pH 重复性 |     |   |   |   |   |   | 温度： °C |     |
|--------|-----|---|---|---|---|---|--------|-----|
| 标准值    | 测量值 |   |   |   |   |   |        | 重复性 |
|        | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7      |     |
|        |     |   |   |   |   |   |        |     |
|        |     |   |   |   |   |   |        |     |

| pH 稳定性 |         |   |   |     | 温度: | °C |
|--------|---------|---|---|-----|-----|----|
| 初始值    | 4h 后测量值 |   |   |     | 稳定性 |    |
|        | 1       | 2 | 3 | 平均值 |     |    |
|        |         |   |   |     |     |    |

## A.4 电导率模块:

| 电导率引用误差 |                             |                             |                                 |   |   |     | 温度:  | °C |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|---|-----|------|----|
| 测量      | 量程上限                        | 标准值                         | 测量值 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) |   |   |     | 引用误差 |    |
|         | ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) | ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) | 1                               | 2 | 3 | 平均值 |      |    |
|         |                             |                             |                                 |   |   |     |      |    |
|         |                             |                             |                                 |   |   |     |      |    |

| 电导率重复性 |                                 |   |   |   |   |   |   | 温度:  | °C  |
|--------|---------------------------------|---|---|---|---|---|---|------|-----|
| 标准值    | 测量值 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) |   |   |   |   |   |   | 标准偏差 | 重复性 |
|        | 1                               | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |      |     |
|        |                                 |   |   |   |   |   |   |      |     |

| 电导率稳定性 |     |                                     |   |   |     | 温度: | °C |
|--------|-----|-------------------------------------|---|---|-----|-----|----|
| 量程上限   | 初始值 | 4h 后测量值 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) |   |   |     | 稳定性 |    |
|        |     | 1                                   | 2 | 3 | 平均值 |     |    |
|        |     |                                     |   |   |     |     |    |

## A.5 离子色谱模块:

| 离子类型                               | 离子浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) |   |   |   |   |   |   |     |                      |
|------------------------------------|----------------------------------|---|---|---|---|---|---|-----|----------------------|
| 基线噪声                               | 基线漂移                             |   |   |   |   |   |   |     |                      |
| 峰高                                 | 最小检测限浓度                          |   |   |   |   |   |   |     |                      |
| 序号                                 | 1                                | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | RSD <sub>定性、定量</sub> |
| 保留时间                               |                                  |   |   |   |   |   |   |     |                      |
| 峰面积                                |                                  |   |   |   |   |   |   |     |                      |
| 测量值<br>( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) | 初始值                              | 1 |   | 2 |   | 3 |   | 平均值 |                      |
|                                    |                                  |   |   |   |   |   |   |     |                      |
| 稳定性                                |                                  |   |   |   |   |   |   |     |                      |

## 附录 B 校准证书（内页）格式

温度：      °C

相对湿度：      %

## B.1 外观

## B.2 校准结果：

| 序号   | 参数     | 计量性能    | 结果 |  |
|------|--------|---------|----|--|
| B2.1 | 温度模块   | 温度示值误差  |    |  |
| B2.2 | pH 模块  | pH 示值误差 |    |  |
|      |        | pH 重复性  |    |  |
|      |        | pH 稳定性  |    |  |
| B2.3 | 电导率模块  | 电导率引用误差 |    |  |
|      |        | 电导率重复性  |    |  |
|      |        | 电导率稳定性  |    |  |
| B2.4 | 离子色谱模块 | 基线噪声    |    |  |
|      |        | 基线漂移    |    |  |
|      |        | 最小检测浓度  |    |  |
|      |        | 定性重复性   |    |  |
|      |        | 定量重复性   |    |  |
|      |        | 稳定性     |    |  |

## B.3 校准结果的不确定度

## 附录 C.1 监测系统 pH 示值误差的测量不确定度评定示例

### C.1.1 概述

C.1.1.1 环境条件：温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%。

C.1.1.2 计量标准：国家有证 pH 溶液标准物质。

### C.1.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用 pH 溶液标准物质（25℃时，pH 约为 4），重复测量 3 次，按公式（C.1）计算 pH 示值误差。

### C.1.2 测量模型

$$\Delta\text{pH} = \overline{\text{pH}} - \text{pH}_s \quad (\text{C.1})$$

式中： $\Delta\text{pH}$ —示值误差；

$\overline{\text{pH}}$ —测量平均值；

$\text{pH}_s$ —pH 溶液标准值。

### C.1.3 标准不确定度评定

#### C.1.3.1 pH 测量重复性引入的不确定度 $u(\overline{\text{pH}})$ 。

选用 GBW (E) 130070 型 pH 溶液标准物质（25℃时，pH 为 4.00）对监测系统的 pH 模块进行重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果如下：4.01、4.04、4.02、4.01、4.02、4.03、4.01、4.01、4.04、4.02，求得：

$$\text{实验标准偏差：} s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{pH}_i - \overline{\text{pH}})^2}{n-1}} = 0.012$$

实际测量中，以 3 次测量平均值作为测量结果，则：

$$u(\overline{\text{pH}}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.007$$

#### C.1.3.2 pH 分辨力引入的不确定度 $u_1(\overline{\text{pH}})$

已知监测系统的 pH 分辨力为 0.01，按均匀分布考虑，则：

$$u_1(\overline{\text{pH}}) = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.003$$

由 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》知：测量重复性和分辨

力引入的不确定度分量取一较大值，而不能同时纳入，由于  $u_1(\overline{\text{pH}})$  小于  $u(\overline{\text{pH}})$ ，可以忽略分辨力引入的不确定度分量的影响。

### C.1.3.3 标准物质引入的不确定度 $u(\text{pH}_s)$

查 GBW (E) 130070 型 pH 溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确定度为：
$$u(\text{pH}_s) = \frac{0.01}{3} = 0.004$$

### C.1.3.4 恒温槽温度波动引入的不确定度 $u(\text{pH}_{s1})$

按恒温槽温度波动度不大于  $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$ ，查得 pH 值的温度系数约为  $0.009/^\circ\text{C}$ ，按均匀分布考虑，则有：
$$u(\text{pH}_{s1}) = \frac{0.009 \times 0.2}{\sqrt{3}} = 0.001$$

## C.1.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 1。

表 1 标准不确定度一览表

| 不确定度来源   | $a_i$   | $k_i$      | $u(x_i)$ |
|----------|---------|------------|----------|
| pH 测量重复性 | 0.012   | $\sqrt{3}$ | 0.007    |
| 标准物质定值   | 0.01    | 3          | 0.004    |
| 恒温槽温度波动  | 0.00042 | $\sqrt{3}$ | 0.001    |

## C.1.5 合成标准不确定度的计算

$$\text{灵敏系数 } c_1 = \frac{\partial \Delta \text{pH}}{\partial \text{pH}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta \text{pH}}{\partial \text{pH}_s} = -1$$

由于各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta \text{pH}) = \sqrt{c_1^2 u(\overline{\text{pH}})^2 + c_2^2 u(\text{pH}_s)^2 + c_2^2 u(\text{pH}_{s1})^2} = 0.01$$

## C.1.6 扩展不确定度的表示

取  $k=2$ ，监测系统 pH 示值误差的扩展不确定度：

$$U = k \cdot u_c(\Delta \text{pH}) = 2 \times 0.01 = 0.02$$



## 附录 C.2 监测系统电导率引用误差的测量不确定度评定示例

### C.2.1 概述

C.2.1.1 环境条件：温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%。

C.2.1.2 计量标准：国家有证电导率溶液标准物质。

### C.2.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用电导率溶液标准物质（25℃时，电导率约为147μS/cm），重复测量3次，按公式（C.2）计算电导率引用误差。

### C.2.2 测量模型

$$\Delta k = \frac{\bar{k} - k_s}{k_F} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

式中：Δκ—示值引用误差

$\bar{k}$ —3次电导率测量平均值；

$k_s$ —电导率溶液标准值；

$k_F$ —电导率量程的上限值。

### C.2.3 标准不确定度评定

#### C.2.3.1 电导率测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{\kappa})$ 。

选用 GBW (E) 130108 型电导率溶液标准物质（25℃时，电导率为147.2μS/cm）对监测系统的电导率模块进行重复测量10次，对测量结果进行分析，结果如下（μS/cm）：147.4、147.7、147.2、147.1、146.8、147.3、147.1、147.6、148.0、147.4，求得：

$$\text{实验标准偏差：} s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\kappa_i - \bar{\kappa})^2}{n-1}} = 0.35 \mu\text{S/cm}$$

实际测量中，以3次测量平均值作为测量结果，则：

$$u(\bar{\kappa}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.20 \mu\text{S/cm}$$

#### C.2.3.2 电导率分辨力引入的不确定度 $u(\kappa_i)$

已知监测系统的电导率分辨力为0.1μS/cm，按均匀分布考虑，则：

$$u(\bar{\kappa}_1) = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.03\mu\text{S/cm}$$

由 JJF1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》知：测量重复性和分辨力引入的不确定度分量取一较大值，而不能同时纳入，由于  $u(\bar{\kappa}_1)$  小于  $u(\bar{\kappa})$ ，可以忽略分辨力引入的不确定度分量的影响。

#### C.2.3.3 标准物质引入的不确定度 $u(\kappa_s)$ 。

查 GBW(E) 130108 型电导率溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确定度为：

$$u(\kappa_s) = \frac{147.2 \times 0.25\%}{2} = 0.19 \mu\text{S/cm}$$

#### C.2.3.4 恒温槽温度波动引入的不确定度 $u(\kappa_{s1})$

按恒温槽温度波动度不大于  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ，查得电导率标物的温度系数约为  $2\%/^\circ\text{C}$ ，按均匀分布考虑，则：

$$u(\kappa_{s1}) = \frac{147.2 \times 2\% \times 0.2}{\sqrt{3}} = 0.34\mu\text{S/cm}$$

### C.2.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 2。

表 2 标准不确定度一览表 ( $\mu\text{S/cm}$ )

| 不确定度来源   | $a_i$ | $k_i$      | $u(x_i)$ |
|----------|-------|------------|----------|
| 电导率测量重复性 | 0.35  | $\sqrt{3}$ | 0.20     |
| 标准物质定值   | 0.38  | 2          | 0.19     |
| 恒温槽温度波动  | 0.59  | $\sqrt{3}$ | 0.34     |

### C.2.5 合成标准不确定度的计算

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial \Delta \kappa}{\partial \kappa} = \frac{1}{\kappa_F} = 0.005 \text{ cm}/\mu\text{S}$$

$$c_2 = \frac{\partial \Delta \kappa}{\partial \kappa_s} = -\frac{1}{\kappa_F} = -0.005 \text{ cm}/\mu\text{S}$$

由于电导率模块的量程上限为 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta\kappa) = \sqrt{c_1^2 u(\bar{\kappa}_1)^2 + c_2^2 u(\kappa_S)^2 + c_2^2 u(\kappa_{SI})^2} = 0.003 \mu\text{S}/\text{cm}$$

$$u_{rc}(\Delta\kappa) = \frac{0.003}{200} \times 100\% = 0.15\% \text{FS}$$

#### C2.6 扩展不确定度的表示

取  $k=2$ ，监测系统电导率引用误差的扩展不确定度：

$$U_r = k \cdot u_{rc}(\Delta\kappa) = 2 \times 0.15\% = 0.3\% \text{FS}$$

## 附录 C.3 监测系统离子组分最小检测浓度的测量不确定度评定示例

### C.3.1 概述

C.3.1.1 环境条件：温度：(5~40)℃，相对湿度：≤85%。

C.3.1.2 计量标准：采用国家有证氯离子溶液标准物质。

### C.3.1.3 测量方法

待监测系统稳定后，选用 0.5μg/mL 氯离子溶液标准物质进样测量，记录色谱峰高和基线噪声，按公式 (C.3) 计算离子组分最小检测浓度  $C_{\min}$ 。

### C.3.2 测量模型

$$C_{\min} = \frac{2H_N C}{H} \quad (\text{C.3})$$

式中： $C_{\min}$ —最小检测浓度；

$H_N$ —基线噪声；

$C$ —标准溶液浓度；

$H$ —标准溶液的色谱峰高。

### C.3.3 不确定度评定

#### C.3.3.1 测量重复性引入的不确定度 $u_r(H)$

选用 0.5μg/mL 的氯离子标准溶液对监测系统的离子色谱模块进行重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果如下 (μS)：0.1119、0.1111、0.1135、0.1146、0.1138、0.1126、0.1116、0.1115、0.1121、0.1111，求得：

$$RSD_H = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\bar{H}} \times 100\% = \frac{0.0012}{0.1124} \times 100\% = 1.06\%$$

$$u_r(H) = \frac{RSD_{(H)}}{\sqrt{10}} \times 100\% = 0.34\%$$

#### C.3.3.2 标准溶液引入的不确定度 $u_r(C_s)$

标准溶液配制引入的不确定度由标准物质、稀释用吸量管和容量瓶引入的，分别记为  $u_{1r}$ 、 $u_{2r}$  和  $u_{3r}$ 。

##### 1) 标准物质引入的不确定度 $u_{1r}$

查 GBW (E) 080269 型氯离子溶液标准物质证书，可得标准物质引入的不确

定度为： $u_{1r} = \frac{1\%}{2} = 0.5\%$

### 2) 稀释用吸量管引入的不确定度 $u_r(C_{s1})$

A 级 1 mL 分度吸量管的最大允许误差为 $\pm 0.008\text{mL}$ ，按三角分布，则：

$$u_{2r} = \frac{0.008}{\sqrt{6} \times 1} \times 100\% = 0.33\%$$

### 3) 稀释用容量瓶引入的不确定度

A 级 200mL 容量瓶最大允许误差为 $\pm 0.15\text{mL}$ ，按三角分布，则：

$$u_{3r} = \frac{0.15}{\sqrt{6} \times 200} \times 100\% = 0.031\%$$

以上各输入量彼此独立，即得标准溶液引入的不确定度为：

$$u_r(C_s) = \sqrt{u_{1r}^2 + u_{2r}^2 + u_{3r}^2} = \sqrt{0.5\%^2 + 0.33\%^2 + 0.031\%^2} = 0.60\%$$

### C.3.3.3 进样体积引入的不确定度 $u_r(V)$

查  $25\mu\text{L}$  的微量进样器的最大允许误差为 4%，按均匀分布，则：

$$u_r(V) = \frac{0.04}{\sqrt{3}} \times 100 = 2.31\%$$

### C.3.3.4 基线噪声引入的不确定度 $u_r(H_N)$

待基线稳定后，对基线进行重复测量 10 次，对测量结果进行分析，结果如下 ( $\mu\text{S}$ ): 0.0020、0.0020、0.0022、0.0023、0.0021、0.0019、0.0018、0.0016、0.0021、0.0022，求得：

$$RSD_{H_N} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_{Ni} - \overline{H_N})^2}{n-1}} \times \frac{1}{\overline{H_N}} \times 100\% = \frac{0.00021}{0.002} \times 100\% = 10.38\%$$

$$u_r(H_N) = \frac{RSD_{H_N}}{\sqrt{10}} \times 100\% = 3.28\%$$

### C.3.4 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 3。

表3 标准不确定度一览表

| 不确定度来源    | $a_i$  | $k_i$       | $u(x_i)$ |
|-----------|--------|-------------|----------|
| 离子浓度测量重复性 | 1.06%  | $\sqrt{10}$ | 0.34%    |
| 标准溶液      | 0.60%  | 1           | 0.60%    |
| 进样体积      | 4%     | $\sqrt{3}$  | 2.31%    |
| 基线噪声      | 10.38% | $\sqrt{10}$ | 3.28%    |

## C.3.5 合成标准不确定度的计算

由于各不确定度分量互不相关，故合成标准不确定度为：

$$u_r(C_{\min}) = \sqrt{u_r^2(H) + u_r^2(C_s) + u_r^2(V) + u_r^2(H_N)} = \sqrt{0.34\%^2 + 0.60\%^2 + 2.31\%^2 + 3.28\%^2} = 4.1\%$$

## C.3.6 扩展不确定度的表示

取  $k=2$ ，监测系统氯离子最小检测浓度的扩展不确定度为：

$$U_r = k \cdot u_r(C_{\min}) = 2 \times 4.1\% = 8.2\%$$